Каковы проблемы с теорией функционала плотности?

Безверхний Владимир Дмитриевич.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

С физической точки зрения в теории функционала плотности (DFT) есть одна большая проблема - дело в том, что это типичная “электромагнитная теория” химической связи. Следовательно, точных решений никогда не будет (“на кончике пера”).

Так как “...понятие электронной плотности... отвечает на вопрос: насколько вероятно найти электрон внутри бесконечно малого объема пока все остальные электроны располагаются где угодно...” [1].

Иными словами согласно DFT электронная плотность определяет вероятность нахождения конкретного электрона в пределах некоторого объема, пока другие электроны имеют произвольные положения. То есть, есть четкая локализация электрона химической связи. Это противоречит принципу тождественности частиц, на основании которого квантовая механика объясняет энергию химической связи.

Стоит отметить, что классические квантово-химические расчеты химической связи исходят из того, что электроны при образовании связи размещаются так, чтобы было минимальное кулоновское отталкивание между ними, часто в учебниках рисуются принципиальные схемы. Такой подход является типичным проявлением “электромагнитных теорий” химической связи.

Но, согласно принципу тождественности частиц, электроны химической связи эквивалентны и неразличимы. Это принципиальный момент.

Следовательно, мы никогда не сможем различить и идентифицировать отдельный электрон химической связи. Приведу цитату де Бройля из книги “Революция в физике” [2]:

“...Чтобы показать, насколько далеко мы ушли от старых представлений, рассмотрим случай газа из частиц одинаковой природы, подчиняющихся принципу Паули, например электронного газа. Согласно принципу запрета, никакие два электрона этого газа не могут находиться в одном и том же состоянии...

Таким образом, соотношения неопределенности запрещают говорить одновременно о положении и состоянии движения двух частиц.

Сам факт, что мы говорим о том, что энергетические состояния частиц вполне определены, не позволяет нам больше говорить о расстоянии между ними, ибо они при этом никак не локализованы...”.

Совершенно очевидно, что энергетические состояния электронов связи определены, ведь мы точно знаем энергию связи. Значит, о положении электронов внутри химической связи мы не сможем сказать ничего определенного (согласно принципу неопределенности Гейзенберга).

Так как электроны делокализованны по всему объему химической связи, эквивалентны и неразличимы, и принципиально не имеют никакого положения.

Существует только химическая связь - индивидуальных электронов внутри химической связи нет и быть не может.

Вообще-то, это классическое квантовое описание. Например, в атоме электрон изначально также не имеет определенного положения (до нашего экспериментального определения), с химической связью все аналогично.

Как следствие, рисование различных диаграмм с притяжением-отталкиванием электронов и ядер является проявлением типичных “электромагнитных теорий” химической связи, которые пытаются химическую связь объяснить на основании закона Кулона.

Но, химическая связь имеет квантовую природу.

Следовательно, “электромагнитный подход” даст только приближенные эмпирические расчеты. А нам нужен точный расчет химической связи, и сделать его возможно только учитывая то, что химическая связь имеет чисто квантовую природу.

1. Shklovsky A. G., Beregovoi A. V. The Theory of the Electron Density Functional for Atoms and Simple Molecules. Belgorod, 2014. P. 20.
2. Louis de Broglie. Revolution in Physics. P. 124. Atomizdat, Moscow, 1965 (134 pages).